

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-283730

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
C07C 33/044
C07C 33/046
C07C 43/178

(21)Application number : 2001-087496

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

(72)Inventor : SHIMADA KOICHI

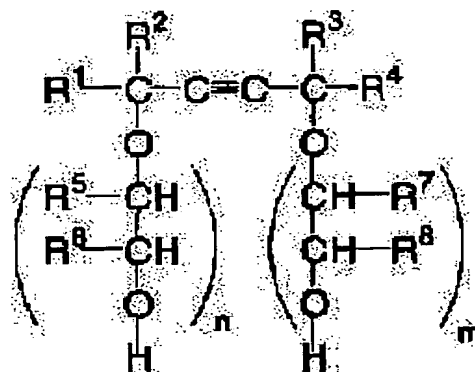
(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a face-shaped damaged.

SOLUTION: A thermal recording material is characterized by having a protective layer which contains acetylene glycol represented by following formula (1), as to the thermal recording material which is provided with a thermal recording layer and the protective layer on a substrate. (wherein, R1-R4 are H-atom, C1-8 branched, straight chain or cyclic nonsubstituted or substituted alkyl, C6-10 nonsubstituted or substituted allyl; R5-R8 are H-atom or methyl radical, and n and m are independently integer of 0-50).

一般式 (1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-283730

(P2002-283730A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

B 4 1 M 5/26

C 0 7 C 33/044

2 H 0 2 6

C 0 7 C 33/044

33/046

4 H 0 0 6

33/046

43/178

D

43/178

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2001-87496 (P2001-87496)

(22) 出願日

平成13年3月26日 (2001. 3. 26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 島田 浩一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

Fターム (参考) 2H026 DD42 DD55 FF01 FF11

4H006 AA01 AA03 AB93 FE11 FG29

GP01

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

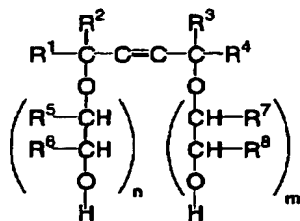
(57) 【要約】

【課題】 面状故障を低減する。

【解決手段】 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、該保護層が下記一般式 (1) で表されるアセチレングリコールを含むことを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

一般式 (1)



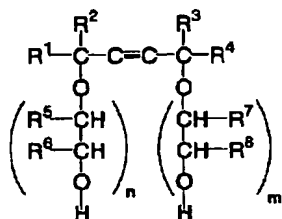
(式中、R¹～R⁴は水素原子、炭素数1～8の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数6～10の無置換又は置換アリール基を表し、R⁵～R⁸は水素原子又はメチル基を表し、n及びmはそれぞれ独立に0～50の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、該保護層が下記一般式 (1) で表されるアセチレングリコールを含むことを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式 (1)



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、炭素数 1～8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6～10 の無置換又は置換アリール基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に 0～50 の整数を表す。)

【請求項 2】 前記 R^2 及び R^3 はメチル基であり、前記 R^1 及び R^4 はイソブチル基であり、 n 及び m が 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録材料に係り、さらに詳しくは、支持体上に感熱記録層及び保護層を有する、塗布ムラのない感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 感熱記録はその記録装置が簡便で信頼性が高くメンテナンスが不要であることから近來発展してきており、それに用いられる感熱記録材料としては従来から電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾニウム塩化合物とカブラーとの反応を利用したものなどが広く知られている。

【0003】 これら従来の感熱記録材料では、保護層が感熱記録層にはじかれることに起因する面状故障（塗布ムラ）がある割合で発生していた。

【0004】 本発明の目的は、この塗布ムラが低減された感熱記録材料を提供することにある。

【0005】

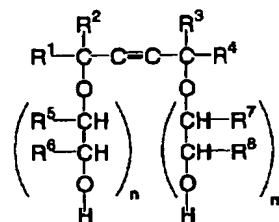
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の界面活性剤を保護層へ添加することが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料において、該保護層が下記一般式 (1) で表されるアセチレングリコールを含むことを特徴とする。

【0007】

【化 2】

一般式 (1)



【0008】 (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、炭素数 1～8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6～10 の無置換又は置換アリール基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は水素原子又はメチル基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に 0～50 の整数を表す。)

前記 R^2 及び R^3 はメチル基であり、前記 R^1 及び R^4 はイソブチル基であり、 n 及び m が 0 であることが好ましい。

【0009】

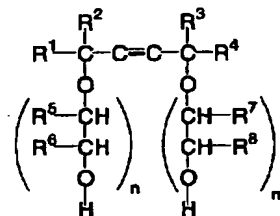
【発明の実施の形態】 以下、本発明の感熱記録材料の好ましい実施の形態について説明する。

【0010】 本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層と保護層とを設けた感熱記録材料であり、この保護層は、少なくとも下記一般式 (1) で表されるアセチレングリコールを含む。

【0011】

【化 3】

一般式 (1)



【0012】 式中、 n 及び m が 0～50 の整数を示し、0～4 の整数であることが好ましい。

【0013】 また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、炭素数 1～8 の分岐、直鎖又は環状の無置換又は置換アルキル基、炭素数 6～10 の無置換又は置換アリール基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。また、置換基の例としては、エーテル基、エステル基等が挙げられる。

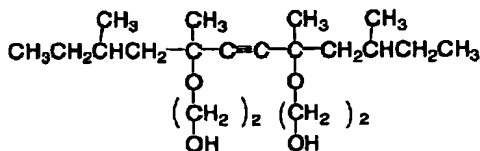
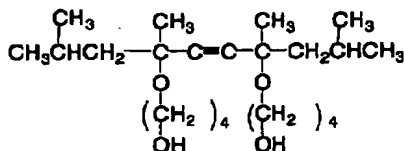
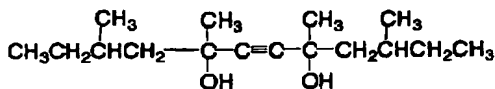
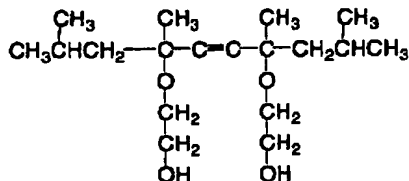
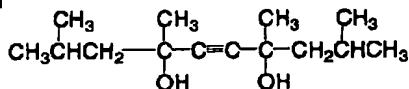
【0014】 これらの中で、 R^2 及び R^3 はメチル基であり、 R^1 及び R^4 はイソブチル基であり、 n 及び m が 0 であることが好ましい。

【0015】 以下に、一般式 (1) で表されるアセチレングリコールの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限

定されない。

【0016】

【化4】



【0017】—他の成分—

保護層は、上記界面活性剤の他、バインダー、顔料、滑剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹸、硬膜剤、紫外線吸収剤、架橋剤等を含有してなる。

【0018】前記バインダーとしては、例えば、酢酸ビニル—アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン—マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン—マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン—無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子及びスチレン—ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル—ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル—ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョン等が挙げられる。

【0019】前記バインダーの中でも、ポリビニルアルコール又はその誘導体が好ましく、具体的には、特開 2

000-118133号に記載のもの等が挙げられる。

【0020】前記顔料としては、特に制限はないが、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素—ホルマリンファイラー、ポリエステルパーティクル、セルロースファイラー等が挙げられる。

【0021】前記バインダーの含有量としては、保護層中の顔料に対して、10～500質量%が好ましく、50～400質量%がより好ましい。

【0022】また、耐水性を更に向上させる目的で、架橋剤及びその反応を促進させる触媒を併用することが有効であり、該架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物、ブロックダイソシアネート、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、硼酸、カルボン酸無水物、シラン化合物、キレート化合物、ハロゲン化合物等が挙げられ、保護層形成用の塗布液のpHを5.5～9.5に調整できるものが好ましい。触媒としては、公知の酸、金属塩等が挙げられ、上記同様に塗布液のpHを5.5～9.5に調整できるものが好ましい。

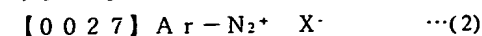
【0023】前記滑剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等が好適に挙げられる。

【0024】また、保護層は他の界面活性剤を含有していてもよく、他の界面活性剤としては、フッ素含有界面活性剤等が好適に挙げられる。保護層形成用の塗布液

(保護層用塗布液)は、前記各成分を混合して得られる。更に、必要に応じて離型剤、ワックス、撥水剤等を加えてもよい。保護層の乾燥塗布量としては、0.2～7g/m²が好ましく、1～4g/m²がより好ましい。該乾燥塗布量が、0.2g/m²未満であると、耐水性が維持できないことがあり、7g/m²を超えると、著しく熱感度が低下することがある。保護層の塗布形成後、必要に応じてキャレンダー処理を施してもよい。

【0025】(感熱記録層)感熱記録層は、発色成分を含んでなり、必要に応じて、バインダー、塩基等の他の成分を含んでなる。前記発色成分としては、(1)ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物とカップリング反応して発色させるカプラーとの組合せ、(2)電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体と反応して発色させる電子受容性化合物との組合せ等が好適に挙げられる。

【0026】[ジアゾニウム塩化合物] 前記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。



〔式中、Arは芳香族部分を表し、X⁻は酸アニオンを表す。〕

該ジアゾニウム塩化合物は、加熱により後述のカプラーとカップリング反応を起こして発色し、また光によって分解する化合物である。これらはAr部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。

【0028】塩を形成するジアゾニウムの具体例としては、4-(p-トリルチオ)-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジプロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジエチルアミノ)-3-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジメチルアミノ)-2-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ベンゾイルアミノ)-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-アニリノベンゼンジアゾニウム、4-[N-(4-メトキシベンゾイル)アミノ]-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-3-エチルベンゼンジアゾニウム、4-[N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキシルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-(2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキシルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、2-(1-エチルプロピルオキシ)-4-[ジ(ジ-n-ブチルアミノカルボニルメチル)アミノ]ベンゼンジアゾニウム、2-ベンジルスルホニル-4-[N-メチル-N-(2-オクタノイルオキシエチル)]アミノベンゼンジアゾニウム等が挙げられる。

【0029】前記ジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長λ_{max}としては、450nm以下が好ましく、290~440nmがより好ましい。前記λ_{max}が、450nmを超える長波長側にあると、生保存性が低下することがあり、前記波長範囲よりも短波長側にあると、後述のカプラーとの組み合わせにおいて画像定着性、画像保存性が低下したり、シアン発色の色相が劣化することがある。

【0030】また、ジアゾニウム塩化合物は、炭素原子数が12以上で水に対する溶解度が1%以下で、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。

【0031】尚、ジアゾニウム塩化合物は、一種単独で用いてもよいし、色相調整等の目的に応じて、二種以上を併用することもできる。

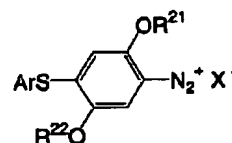
【0032】前記ジアゾニウム塩化合物の中でも、色素の色相、画像保存性、画像定着性の点で、下記構造式

(1)~(3)で表されるジアゾニウム塩化合物がより好ましい。

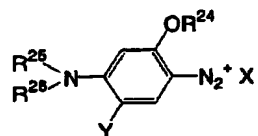
【0033】

【化5】

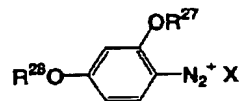
構造式(1)



構造式(2)



構造式(3)



【0034】前記構造式(1)中、Arは、置換若しくは無置換のアリール基を表す。

【0035】置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていてもよい。

【0036】前記Arで表されるアリール基としては、炭素原子数6~30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチ

ルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2, 5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0037】また、これらの基は、更に、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてよい。

【0038】前記構造式(1)中、R²¹及びR²²は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。R²¹及びR²²は、同一であってもよいし異なってもよい。

【0039】置換されている場合の置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、置換アミノ基、置換アミド基、アリール基、アリールオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0040】前記R²¹、R²²で表されるアルキル基としては、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、オクタデシル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、トルフェニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、2', 4'-ジイソペンチルフェニルオキシメチル基、2', 4'-ジ-tert-ブチルフェニルオキシメチル基、ジベンジルアミノカルボニルメチル基、2, 4'-ジ-tert-アミルフェニルオキシプロピル基、エトキシカルボニルプロピル基、1-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェニルオキシ)プロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル基、メタンスルホニルアミノプロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル基等が挙げられる。

【0041】前記R²¹、R²²で表されるアリール基としては、炭素原子数6~30のアリール基が好ましく、例

えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2, 4'-ジ-tert-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3, 4'-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4'-ジメトキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2, 5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0042】前記構造式(2)中、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表し、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、同一であってもよいし異なってもよい。

【0043】置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

【0044】前記R²⁴、R²⁵及びR²⁶で表されるアルキル基としては、炭素原子数1~18のアルキル基が好ましく、例えば、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアルキル基、及び1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル基、ジ-n-ブチルアミノカルボニルメチル基、ジ-n-オクチルアミノカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0045】前記R²⁴、R²⁵及びR²⁶で表されるアリール基は、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。

【0046】また、これらの基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換

アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0047】前記構造式(2)中、Yは水素原子、OR²³基を表し、R²³は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。

【0048】置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

【0049】前記Yの中でも、色相調節の点で、水素原子、R²³がアルキル基であるアルキルオキシ基が好ましい。

【0050】前記R²³で表されるアルキル基は、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアルキル基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。

【0051】前記R²³で表されるアリール基は、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。また、これらのアリール基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0052】前記構造式(3)中、R²⁷及びR²⁸は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表し、R²⁷及びR²⁸は同一であってもよいし異なってもよい。

【0053】置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

【0054】前記R²⁷、R²⁸で表されるアルキル基は、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアルキル基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。

【0055】前記R²⁷、R²⁸で表されるアリール基は、前記構造式(1)中のR²¹、R²²で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。また、これらのアリール基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換

アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

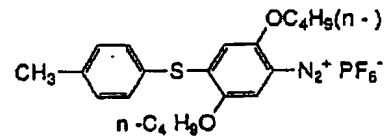
【0056】前記構造式(1)～(3)において、X⁻は酸アニオンを表し、該酸アニオンとしては、炭素原子数1～9のポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素原子数1～9のポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられる。中でも、結晶性の点でヘキサフルオロリン酸が好ましい。

【0057】以下に、前記構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩化合物の具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

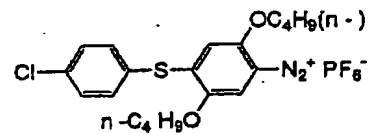
【0058】

【化6】

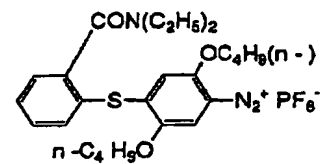
(1) - 1



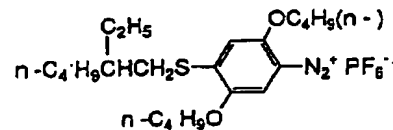
(1) - 2



(1) - 3



(1) - 4



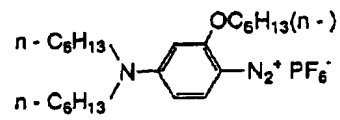
【0059】

【化7】

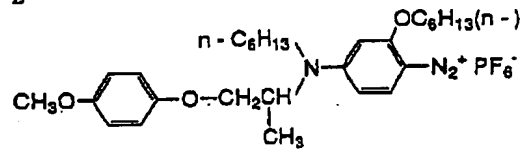
11

12

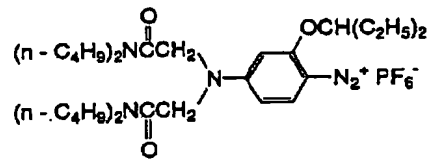
(2) - 1



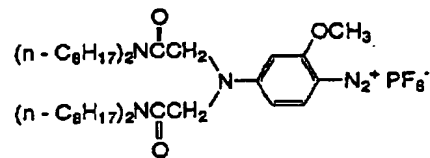
(2) - 2



(2) - 3



(2) - 4



【0060】

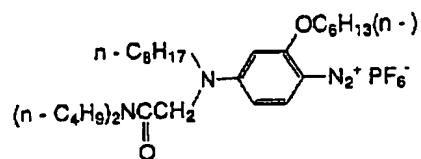
【化8】

30

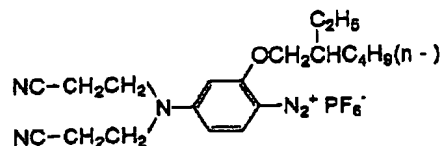
40

50

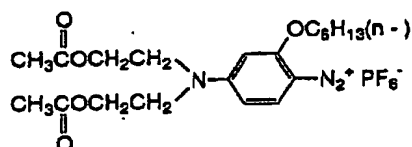
(2) - 5



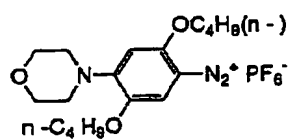
(2) - 6



(2) - 7



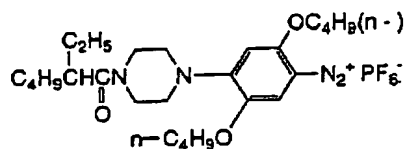
(2) - 8



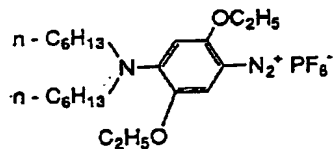
【0061】

【化9】

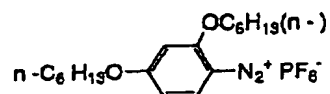
(2) - 9



(2) - 10



(3) - 1



【0062】前記構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種

以上を併用してもよい。更に、色相調整等の諸目的に応じて、構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩

化合物と既存の他のジアゾニウム塩化合物とを併用してもよい。前記ジアゾニウム塩化合物の塗布量としては、感熱記録層中に0.05~2 g/m²が好ましく、0.1~1 g/m²がより好ましい。該含有量が、0.05 g/m²未満であると、十分な発色濃度が得られないことがあり、2 g/m²を超えると、塗布液の塗布適性が劣化することがある。

【0063】[カプラー] 前述のジアゾニウム塩化合物とカップリング反応して色素を形成し発色させるカプラーとしては、塩基性雰囲気及び/又は中性雰囲気の下で

ジアゾニウム塩化合物とカップリングして色素を形成し得るものであれば、いずれの化合物も用いることができる。

【0064】ハロゲン化銀写真感光材料に用いられる、いわゆる4当量カプラーは全てカプラーとして使用可能であり、色相等の目的に合致する範囲で適宜選択することができる。例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有する、いわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等が挙げられる。

【0065】中でも、下記式(3)で表される化合物、又は該化合物の互変異性体は特に好ましい。



前記式(3)中、E¹及びE²は、それぞれ独立に電子吸引性基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

【0067】前記電子吸引性基は、Hammettのσ値が正である置換基を指し、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-(2, 4-ビス(ベンチルオキシ)フェニル)カルバモイル基、N-(2, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニル)カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基、ジエチルホスホニル基等のホスホニル基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基、ニトロ基、イミノ基、シアノ基が好適に挙げられる。

【0068】また、前記E¹及びE²は、互いに結合して

環を形成していてもよい。E¹とE²で形成される環としては、5員若しくは6員の炭素環又は複素環が好ましい。

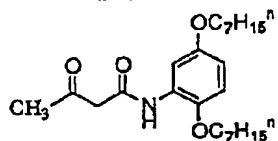
【0069】前記カプラーの具体例としては、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフトレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフトレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン-1, 3-シクロペンタジエン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジエン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサジエン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジエン、N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert

17

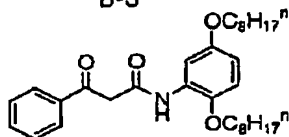
ーブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0070】前記カブラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特願平5-278608号、特願平5-297024号、特願平6-18669号、特願平6-18670号、特願平7-316280号、特願平8-027095号、特願平8-027096号、特願平8-030799号、

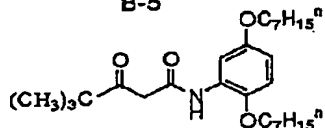
B-1



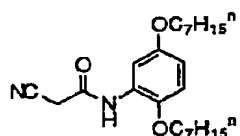
B-3



B-5



B-7



【0073】

18

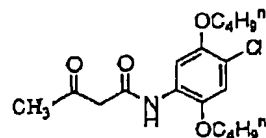
特願平8-12610号、特願平8-132394号、特願平8-358755号、特願平8-358756号、特願平9-069990号等に記載されている。

【0071】以下に、前記式(3)で表されるカブラーの具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

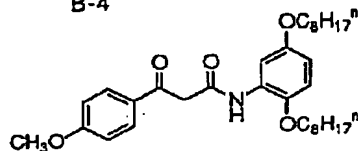
【0072】

【化10】

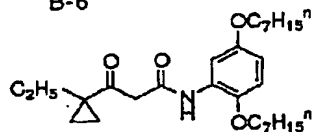
B-2



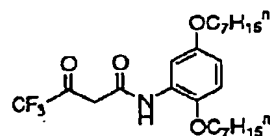
B-4



B-6



B-8

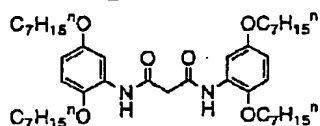


【化11】

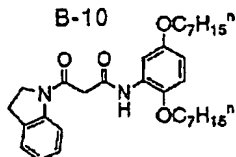
19

20

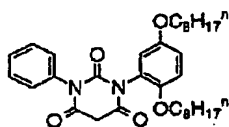
B-9



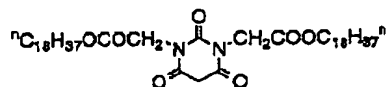
B-10



B-11



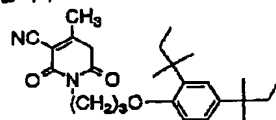
B-12



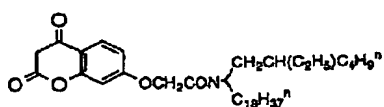
B-13



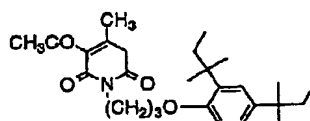
B-14



B-15

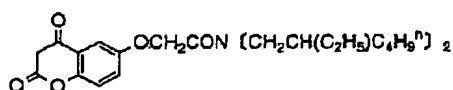


B-16



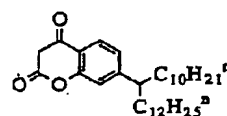
【0074】

B-17

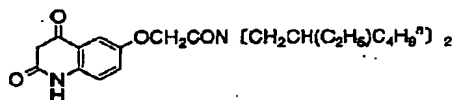


【化12】

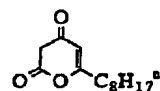
B-18



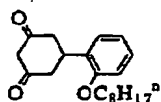
B-19



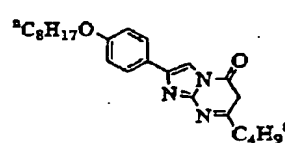
B-20



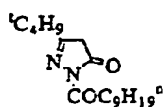
B-21



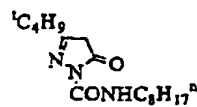
B-22



B-23

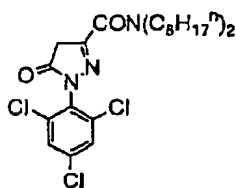


B-24



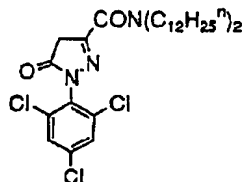
【0075】

B-25

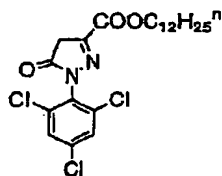


【化13】

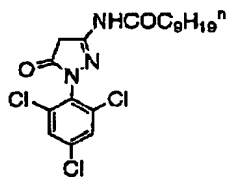
B-26



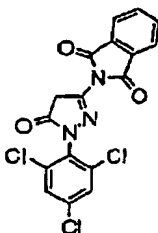
B-27



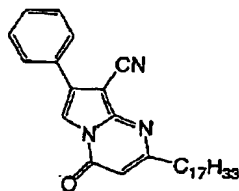
B-28



B-29



B-30



【0076】感熱記録層中におけるカプラーの含有量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。

【0077】本発明の感熱記録材料においては、前記ジアゾニウム塩化合物とカプラー（ジアゾ系発色剤）のほか、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ（ロイコ系発色剤）を用いることもできる。例えば、支持体上に複数の感熱記録層を有する感熱記録材料において、その少なくとも1層をロイコ系発色剤を含む層として構成することができる。

【0078】〔電子供与性染料前駆体〕前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられ、中でも、発色濃度が高い点で、トリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が好ましい。具体的には、下記化合物が挙げられる。例えば、3, 3'-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（即ちクリスタルバイオレットラクトン）、3, 3'-ビス（p-ジメチルアミノ）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 3-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメ

チルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクタム、ローダミン-B-（p-クロロアニリノ）ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-（o-クロロアニリノ）-6-エチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-エチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-エチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン、3, 3'-

30

40

50

ジクロロースピロージナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等である。前記電子供与性染料前駆体の塗布量としては、既述のジアゾニウム塩化合物の場合と同様の理由から、感熱記録層中に0.1~1g/m²が好ましい。

【0079】〔電子受容性化合物〕前記電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられ、中でも特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。具体的には、下記化合物が挙げられ

る。

【0080】例えば、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)プロパン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸及びその多価金属塩、3,5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3-α,α-ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール等である。

【0081】感熱記録層中における電子受容性化合物の含有量としては、電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

(他の成分)

【0082】〔有機塩基〕本発明においては、ジアゾニウム塩とカブラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を添加することが好ましい。前記有機塩基は、感光感熱記録層中に、ジアゾニウム塩化合物及びカブラーとともに含有させるのが好ましく、単独で用いても2種以上併用してもよい。前記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ビリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられる。また、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-9438.1号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号

公報、特開昭57-185430号公報に記載のものも使用可能である。

【0083】中でも特に、N,N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1,4-ビス[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシベンゼン等のピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1,4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0084】所望により有機塩基を含有させる場合の、感熱記録層中における有機塩基の含有量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

【0085】〔増感剤〕前記有機塩基のほか、発色反応を促進させる目的で、感熱記録層中に増感剤を加えることもできる。前記増感剤は、加熱記録時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低くする物質であり、カブラー、有機塩基又はジアゾニウム塩化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾニウム塩化合物、有機塩基、カブラー等を反応しやすい状況にするものである。

【0086】具体的には、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、例えば、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフトエ酸フェニルエステル、α-ヒドロキシ-β-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール(p-クロロベンジル)エーテル、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル等が挙げられる。

【0087】[バインダー] 感熱記録層に用いるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等が挙げられる。前記水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が挙げられ、前記ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0088】[顔料] また、色相調整の目的で、感熱記録層中に顔料を含有させてもよい。前記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンファイラー、ポリエステルパーティクル、セルロースファイラー等が挙げられる。

【0089】[酸化防止剤等] また、発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させる、又は定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。前記酸化防止剤としては、例えば、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載のものを挙げることができる。

【0090】本発明において、前記ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して発色させるカプラー、有機塩基や増感剤等の他の成分、並びに電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物の使用形態については特に制限はなく、例えば、(1) 固体分散して使用する方法、(2) 乳化分散して使用する方法、(3) ポリマー分散して使用する方法、(4) ラテックス分散して使用する方法、(5) マイクロカプセル化を利用する方法等が挙げられる。中でも特に、保存性の観点から、

(5) マイクロカプセル化を利用する方法が好ましく、特に①ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系では、該ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化した形態が、②電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では、該電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル化した形態が好ましい。

【0091】(マイクロカプセルの製造方法) 本発明においては、感熱記録材料の保存安定性を向上させる点で、前記ジアゾニウム塩化合物及び/又は電子供与性染料前駆体をマイクロカプセルに内包することが好ましい。発色成分をマイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、一方の発色成分であるジアゾニウム塩化合物（及び電子供与性染料前駆体）を水に難溶又は不溶の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法等が好適に挙げられる。該界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができる、生保存性に優れた記録材料を得ることができる。

【0092】前記有機溶剤としては、例えば、酢酸エステル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤、及び/又は、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルその他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、モノオレフィン系溶剤、エポキシ系溶剤等が挙げられる。

【0093】具体例としては、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミルフェノール、N, N'-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコール等の高沸点溶剤が挙げられる。

【0094】中でも、アルコール系溶剤、リン酸エステル系溶剤、カルボン酸エステル系溶剤、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが特に好ましい。

【0095】更に、前記高沸点溶剤に、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の炭化防止剤を添加してもよい。また、前記高沸点溶剤として、特に不飽和脂肪酸を有するものが望ましく、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。該 α -メチルスチレンダイマーには、例えば、三井東圧化学社製の「MSD100」等がある。

【0096】前記水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチン等が挙げられ、中でも、カルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0097】前記水溶性高分子には、疎水性高分子のエマルジョン又はラテックス等を併用することもできる。該エマルジョン又はラテックスとしては、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が挙げられる。この時、必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。

【0098】マイクロカプセル壁を構成する高分子物質としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。中でも、ポリウレタン・ポリウレア樹脂が特に好ましい。

【0099】例えば、ポリウレタン・ポリウレア樹脂をカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化し芯物質とすべき油性媒体（油相）中に混合し、更にマイクロカプセル壁前駆体と反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）中に混合し、前記油相を水相に乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。

【0100】以下に、前記多価イソシアネート化合物の具体例を示す。但し、これらに限定されるものではない。例えば、 m -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメ

タン-4, 4'-ジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4, 4', 4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-тетрайсоシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等である。

【0101】また、必要に応じて、二種類以上を併用してもよい。中でも特に好ましいものは、分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。

【0102】マイクロカプセル化の方法において、カプラー（及び電子受容性化合物）、有機塩基、増感剤等の他の成分、及びマイクロカプセル壁前駆体やこれと反応する第2物質を溶解させる有機溶剤としては、既述の有機溶剤と同様である。

【0103】マイクロカプセルの粒径としては、0.1~1.0 μm が好ましく、0.2~0.7 μm がより好ましい。

【0104】以下に、多色の記録材料の具体的な構成態様について説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層を1層有する単色の感熱記録材料、及び単色の記録層を複数積層した積層構造の感熱記録層を有する多色の感熱記録材料のいずれであってもよい。多色の感熱記録材料としては、感熱記録層を構成する少なくとも一層が、ジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラーとを含む光定着型記録層である態様が好ましい。

【0105】特に、シアン、イエロー、マゼンタを含むフルカラーの感熱記録層の場合には、支持体上の3層が全てジアゾ系発色剤で構成された形態、あるいは支持体に近い第一層目の感熱記録層が電子供与性染料及び電子受容性化合物を含有するロイコ系発色剤で構成され、第二及び第三層目の感熱記録層がジアゾ系発色剤で構成された形態よりなる感熱記録材料が好ましい。

【0106】例えば、下記（a）~（c）に示す態様で構成されたものであってもよい。

【0107】即ち、（a）支持体上に、最大吸収波長360 \pm 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する

光定着型記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長 400 ± 20 nm であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、を積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層を設け、その上に保護層を設けた記録材料、

（b）支持体上に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長 360 ± 20 nm であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、最大吸収波長 400 ± 20 nm であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第三の記録層（C層））と、をこの順に積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層を設け、その上に保護層を設けた記録材料、（c）支持体上に、最大吸収波長 340 ± 20 nm 以下のジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と呈色反応をするカプラーとを含有する光定着型記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長 360 ± 20 nm であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、最大吸収波長 400 ± 20 nm であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第三の記録層（C層））と、をこの順に積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層を設け、その上に保護層を設けた記録材料、などである。

【0108】多色記録の方法について、前記（b）又は（c）により以下に説明する。

【0109】まず、第3の記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に、波長 400 ± 20 nm の光を照射して、C層中に含まれる未反応のジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、第2の記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき、C層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており（光定着されている）、発色能力が失われているため発色しない。さらに、波長 360 ± 20 nm の光を照射し、B層に含まれるジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、最後に、第1の記録層（A層）が発色しうる十分な熱を加えて発色させる。このとき、C層、B層の記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており、発色能力が失われているため発色しない。

【0110】各層の積層順としては、視感度の低いイエロー層を最下層にすることが、支持体面上の粗さに起因する画質への影響を減らすことができ、特に画質向上を

図る場合に有用である。また、全ての記録層（A層、B層、及びC層）をジアゾ系の記録層とした場合、A層及びB層は、発色させた後に光定着を行うことが必要であるが、最後に画像記録を行うC層に関しては、必ずしも光定着を行う必要はない。しかし、形成画像の保存安定性を向上する観点からは、光定着することが好ましい。光定着に用いる定着用光源としては、公知の光源の中から適宜選択でき、例えば、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、中でも、高効率に光定着する点で、光源の発光スペクトルが、記録材料に用いたジアゾニウム塩化合物の吸収スペクトルとほぼ一致する光源を用いることが好ましい。

【0111】—他の層—

本発明の感熱記録材料においては、支持体上に単数若しくは複数の感熱記録層を有するほか、光透過率調整層を有してなる態様が好ましい。さらに、必要に応じて中間層を設けたり、支持体の感熱記録層が設けられた側とは反対側にバック層を設けてもよい。

【0112】（光透過率調整層）前記光透過率調整層は、紫外線吸収剤前駆体を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、しかも可視光線の透過率も高いので、感熱記録層の定着に支障を来すこともない。この紫外線吸収剤前駆体は、マイクロカプセル中に含ませることが好ましい。

【0113】また、光透過率調整層に含有する化合物としては、特開平9-1928号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0114】前記紫外線吸収剤前駆体は、感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

【0115】光透過率調整層は感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは感熱記録層と最外保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。光透過率調整層の特性は、感熱記録層の特性に応じて任意に選定することができる。光透過率調整層形成用の塗布液（光透過率調整層用塗布液）は、前記各成分を混合して得られる。該光透過率調整層塗布液を、例えばバーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の公知の塗布方法により塗布して形成することができる。光透過率調整層は、感熱記録層等と同時に塗布してもよく、例えば感熱記録層形成用の塗布液を塗布し一旦感熱記録層を乾燥させた後、該層上に塗布形成しても

よい。

【0116】(中間層)感熱記録層を複数積層する場合、各感熱記録層間には中間層を設けることが好ましい。該中間層には、前記保護層と同様、各種バインダーに更に顔料、滑剤、界面活性剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹸、紫外線吸収剤等を含ませることができる。前記バインダーとしては、保護層と同様のバインダーが使用できる。

【0117】(支持体)前記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム等の合成高分子フィルム、及び紙、合成紙、プラスチック樹脂層を有する紙、等が挙げられる。前記支持体は、単独であるいは貼り合わせて使用することができる。

【0118】前記プラスチック樹脂層を有する紙としては、原紙の両面又は少なくとも感熱記録層が形成される側の表面に熱可塑性樹脂を含む層が形成されたものが望ましい。このような支持体としては、例えば、①原紙に熱可塑性樹脂が溶融押し出し塗工されたもの、②原紙上に溶融押し出し塗工された熱可塑性樹脂の上にガスバリア層を塗布したもの、③原紙の酸素透過性の低いプラスチックフィルムを接着させたもの、④原紙にプラスチックフィルムを接着させた面上に溶融押し出しにより熱可塑性樹脂を設けたもの、⑤原紙に熱可塑性樹脂を溶融押し出し塗工された後、プラスチックフィルムを接着させたもの、等が挙げられる。

【0119】原紙に溶融押し出し塗工される前記熱可塑性樹脂としては、オレフィン樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれらの各種重合体の混合物、あるいはエチレンとビニルアルコールとのランダム共重合体が好ましい。前記ポリエチレンとしては、例えば、LDPE(低密度ポリエチレン)、HDPE(高密度ポリエチレン)、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)等が挙げられる。

【0120】原紙にプラスチックフィルムを貼り合わせる方法としては、「新ラミネート加工便覧」(加工技術研究会編)等に記載の公知のラミネーション法から適宜選択できるが、いわゆるドライラミネーション、無溶媒型ドライラミネーション、電子線若しくは紫外線硬化型樹脂を用いたドライラミネーション、ホットドライラミネーションが好ましい。

【0121】上述した各種支持体の中でも、原紙の少なくとも一方の表面がポリエチレンでラミネートされてなる紙支持体が好ましく、一般には感熱記録層が形成され

る側の表面にラミネートされる。更には、原紙の両方の表面がポリエチレンでラミネートされてなる紙支持体がより好ましく、感熱記録層が形成される側の表面には平面性を上げる目的でラミネートがされ、該表面と逆側の表面にはカーブバランスを調整する目的でラミネートがなされる。

【0122】前記合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよく、高分子フィルムを着色する方法としては、①フィルム成形前に予め樹脂に染料を混練しフィルム状に成形する方法、②染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製しこれを透明無色な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えばグラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布、乾燥する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルム状に成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0123】前記支持体の厚さとしては、25~300 μm が好ましく、50~250 μm がより好ましい。

【0124】前記感熱記録層、保護層、光透過率調整層、中間層等は、支持体上に、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布し、乾燥して形成することができる。

【0125】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。以下において、ジアゾニウム塩化合物を単にジアゾ化合物とすることがある。

【実施例1】

(1)支持体の作製

LBKP100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶対質量比で添加し、長網抄紙機により坪量100 g/m^2 の原紙を抄造、ポリビニルアルコールを1.0 g/m^2 絶対質量で表面サイズし、カレンダー処理によって密度1.0に調整した。上記原紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを樹脂厚30 μm となるようにコーティングシマツト面からなる樹脂層を形成した(この面をウラ面と呼ぶ)。このウラ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(日産化学工業(株)製;「アルミナゾル100」)/二酸化珪素(日産化学工業(株)製;「スノーテックスO」)=

1/2 (質量比) を水に分散させて乾燥後の質量で 0.2 g/m² 塗布した。(これを裏PEラミ品と呼ぶ)
また、原紙のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を行い、溶融押出機を用いて、二酸化チタン 10 質量% 及び微量の群青を含有した低密度ポリエチレンを樹脂厚 40 μm となるように溶融押出コーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した(この面をオモテ面と呼ぶ)。オモテ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した。

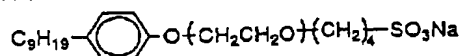
【0126】(2) 下塗り層液の調液

膨油性合成雲母「ME100」(コープケミカル社製) 2.5 質量部に対して水 97.5 質量部を加え、ダイナミルで分散を行った。これを 40℃ のゼラチンの 5 質量% 水溶液 200 g 中に添加し、30 分間攪拌し、下記界面活性剤-1 (5 質量%) 20 ml を加えて下塗り層液とした。

【0127】

【化14】

界面活性剤-1



【0128】(3) シアン感熱記録層液の調製

<電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製>

①A液

3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2'-メチルインドール-3-イル)フタリド(電子供与性染料前駆体) 5 部を酢酸エチル 20 部に溶解させた後これにアルキルナフタレン(高沸点溶媒) 20 部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの 1/3 付加物 20 部を添加して均一に攪拌し、A 液を調製した。

②B液

フタル化ゼラチン 6 質量% 水溶液 54 部にドデシルスルホン酸ナトリウム 2 質量% 水溶液 2 部を添加して B 液を調製した。B 液に A 液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水 68 部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら 50℃ に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が 1.2 μm となるようにカプセル化反応を 3 時間行わせてカプセル液を得た。

【0129】<顕色剤乳化分散液の調製> 1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン(顕色剤) 2.5 部、トリクレジルホスフェート 0.3 部及びマレイン酸ジエチル 0.1 部を酢酸エチル 10 部中に溶解させた。得られた溶液を、ゼラチンの 6 質量% 水溶液 20 部及び 2 質量% のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2 部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して 10 分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0130】<塗布液の調製>

(4) マゼンタ感熱記録層液の調製

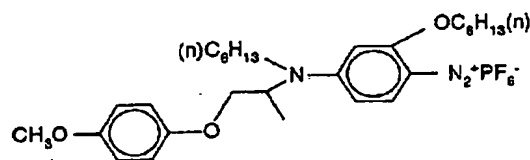
<ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製> 下記構造式で示されるジアゾ化合物(1) (365 nm の波長の光で分解) 2.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解した後、更にアルキルナフタレン 20 部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン 1/3 の付加物(カプセル壁剤) 15 部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの 6 質量% 水溶液 54 部とドデシルスルホン酸ナトリウムの 2 質量% 水溶液 2 部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。

【0131】得られた乳化分散液に水 68 部を加えて均一に混合し、攪拌しながら 40℃ に加熱し、カプセルの平均粒子径が 1.2 μm となるように 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0132】

【化15】

ジアゾ化合物(1)

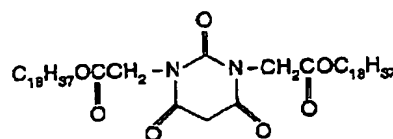


【0133】<カプラー乳化分散液の調製> 下記カプラー(1) 2 部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 2 部、トリクレジルホスフェート 0.3 部及びマレイン酸ジエチル 0.1 部を酢酸エチル 10 部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチンの 6% 水溶液 20 部とドデシルスルホン酸ナトリウムの 2% 水溶液 2 部を混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて 10 分間乳化し、カプラー乳化分散液を得た。

【0134】

【化16】

カプラー(1)



【0135】<塗布液の調製> 先に調製したジアゾ化合物を含有するカプセル液に SBR ラテックス(住友ノーガタック社製; 「SN-307」) をカプセル固形分に対し 40 質量% 添加し、その後カプラー乳化液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し 質量比で 3/2 となるように混合して、マゼンタ層用塗布液を得た。

【0136】(5) イエロー感熱記録層液の調製

＜ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製＞2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート（ジアゾ化合物：420 nmの波長の光で分解）3. 0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパンの1／3付加物を15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6質量%水溶液54部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、均一に混合した溶液を更に攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径1.3μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせカプセル溶液を得た。

＜カプラー乳化分散液の調製＞2-クロロ-5-(3-(2, 4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド2部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチンの6質量%水溶液20部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2質量%水溶液2部を混合した水溶液中に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

＜塗布液の調製＞先に調製したカプラー乳化分散液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し質量比で3／2となるように混合して、イエロー層用塗布液を得た。

【0137】（6）中間層液の調製

ゼラチン（新田ゼラチン株式会社製；商品名「#750」）15質量%水溶液10部にポリアクリル酸（日本純薬株式会社製；商品名「ジュリマーAC-10L」）の15質量%水溶液3質量部を加えて均一に混合し、中間層液を得た。

【0138】（7）光透過率調整層塗液の調液

（8）保護層液の調液

EP130（7質量%）	100 g
水	50 g
バリファイン BF21分散液（20質量%）	10 g
界面活性剤-1（2質量%）	5 ml
界面活性剤-2（5質量%、メタノール溶液）	5 ml

ただし、「EP130」電気化学工業社製のドデシル変性ポリビニルアルコール、「バリファイン BF21分散液」は堺化学工業社製の硫酸バリウム超微粒子である。なお、上記界面活性剤-2は下記構造式で示される、エアプロダクツジャパン社製のダイノール604であった。

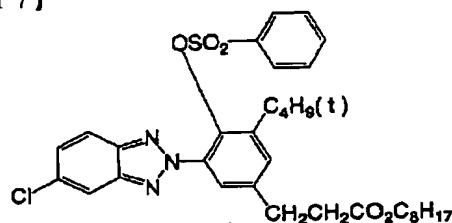
（9）感熱記録材料の作製

ポリエチレンでラミネートした紙支持体のオモテ面に、支持体から順に、下塗り層液、シアン感熱記録層液、中

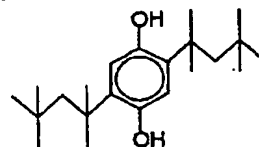
下記に示す化合物1. 5部、還元剤としてR-6を0.5部、酢酸エチル6.0部及び磷酸トリクレジル0.8部と混合し、十分に溶解した。カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン（75%酢酸エチル溶液：武田薬品社製；「タケネートD110N」）3.0部をこの溶液に添加し、均一になるように攪拌した。8質量%のカルボキシ変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；「KL-318」）水溶液29.7部を用意し、先の溶液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散を行った。得られた乳化液を40部のイオン交換水に添加し40℃で3時間攪拌し、カプセル化反応を行わせた。この後、7.0部のイオン交換樹脂「アンバーライトMB-03」（オルガノ社製）を添加してさらに1時間攪拌を行った。このようにして目的の塗布液を調製した。カプセルの平均粒径は0.35μmであった。

【0139】

【化17】



R-6



【0140】

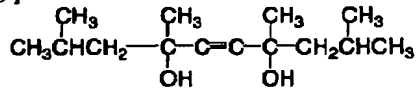
間層液、マゼンタ感熱記録層液、中間層液、イエロー感熱記録層液、光透過率調整層液、および保護層液となるように多層に塗布し、乾燥して多色感熱記録材料100を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、支持体側から順次下塗り層が1.0 g/m²、シアン感熱記録層が6.1 g/m²、中間層が1.0 g/m²、マゼンタ感熱記録層が7.8 g/m²、中間層が1.0 g/m²、イエロー感熱記録層が7.2 g/m²、光透過率調整層が1.5 g/m²、および保護層が1.2 g/m²とし

た。

【0141】〔実施例2〕界面活性剤-2を下記構造式で示されるサーフィノール104E（10%メタノール溶液、日進化学工業（株））に変更した他は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

【0142】

【化18】

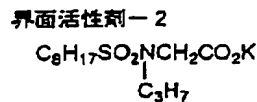


【0143】〔実施例3〕界面活性剤-2の量を2mlに変更した他は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

【比較例1】界面活性剤-2を下記構造式の5質量%メタノール溶液に変更した他は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

【0144】

【化19】



【0145】〔比較例2〕界面活性剤-2の量を10mlに変更した他は比較例1と同様に感熱記録材料を作成した。

【比較例3】界面活性剤-2の量を2mlに変更した他は比較例1と同様に感熱記録材料を作成した。

【0146】＜評価＞各実施例及び比較例の感熱記録材料をA4サイズで5枚ずつ作成したときの面状故障（塗布ムラ）の個数を目視で計測した。結果を表1に示す。

【0147】

10 【表1】

	面状故障数
実施例1	0
実施例2	0
実施例3	0
比較例1	2
比較例2	2
比較例3	2

【0148】表1から本実施例の感熱記録材料では、比較例のものとは異なり、塗布ムラが発生していないことがわかる。

20 【0149】

【発明の効果】本発明によれば、塗布ムラのない感熱記録材料を提供することことができる。